

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：95140477

※ 申請日期：95.11.1

※IPC 分類：~~H01L~~—H01L31/04 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

利用極薄感應層之有機光優打電池

ORGANIC PHOTOVOLTAIC CELLS UTILIZING ULTRATHIN
SENSITIZING LAYER

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美國普林斯頓大學信託會

THE TRUSTEES OF PRINCETON UNIVERSITY

代表人：(中文/英文)

密雪兒 D 克里斯汀

CHRISTY, MICHELLE D.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國新澤西州普林斯頓市36號信箱

P. O. BOX 36 PRINCETON, NEW JERSEY 08544 U. S. A.

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

✓ 三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 貝利 P 雷德
RAND, BARRY P.

2. 史帝芬 R 福瑞斯特
FORREST, STEPHEN R.

國 籍：(中文/英文)

1. 美國 U.S.A.

2. 美國 U.S.A.

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2005年11月02日；11/263,865

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明揭示一種光敏裝置，其包括置放於二電極之間的一串聯之有機光作用層。於該串聯中的每一層係直接接觸該串聯中的一接續層。該串聯係經配置以形成至少一施體-受體異質接面，並包括：一第一有機光作用層，其包含作為一施體之一第一主體材料；一薄的第二有機光作用層，其包含置放於該第一與一第三有機光作用層之間的一第二主體材料；以及該第三有機光作用層，其包含作為一受體之一第三主體材料。該等第一、第二、與第三主體材料係相異。該薄的第二層相對於該第一層作為一受體或相對於該第三層作為一施體。

六、英文發明摘要：

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(9)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

152	施體
154	受體
950	光作用區域
980	薄感應層

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明一般關於有機光敏光電子裝置。更明確言之，其係關於包括一可回應紅外線之極薄低遷移率作用層的有機光敏光電子裝置。

【先前技術】

光電子裝置依賴於材料的光學及電子特性來電子式產生或偵測電磁輻射或由環境電磁輻射產生電。

光敏光電子裝置會將電磁輻射轉換為電氣信號或電。亦稱為光優打(「PV」)裝置的太陽能電池為特定用以產生電源的一類光敏光電子裝置。光導體電池係結合信號偵測電路來使用的一類光敏光電子裝置，該信號偵測電路會監控該裝置之電阻以偵測因吸收之光所造成的變化。可接收一施加之偏電壓的光偵測器係結合電流偵測電路來使用的一類光敏光電子裝置，該電流偵測電路會測量在將該光偵測器曝露於電磁輻射時所產生的電流。

根據是否存在以下定義的整流接面，並同時根據是否採用外部施加電壓(亦稱為偏壓或偏電壓)操作裝置，可區別該等三類光敏光電子裝置。光導體電池沒有整流接面，且通常採用偏壓操作。PV裝置具有至少一個整流接面，且並非採用偏壓操作。光偵測器具有至少一個整流接面，且通常但並非始終採用偏壓操作。

依照本文中所使用，術語「整流」尤其表示介面具有不對稱傳導特徵，即介面支援較佳為一個方向上的電子電荷

傳輸。術語「半導體」表示當藉由熱或電磁激發感應產生電荷載子時可導電的材料。術語「光導」一般係關於以下程序：電磁輻射能量得以吸收並因而轉換為電荷載子的激發能量，使得載子可進行傳導(即，傳輸)材料中的電荷。術語「光導材料」指利用其本身會吸收電磁輻射之特性來產生電荷載子的半導體材料。依照本文中所使用，「頂部」意味著離基板最遠，而「底部」意味著離基板最近。可能會存在中間層，除非有明確說明該第一層係「以實體接觸」該第二層。

當具有適當能量的電磁輻射入射在有機半導體材料上時，可吸收一光子以產生受激分子狀態。在有機光導材料中，一般咸信所產生的分子狀態為「激子」，即傳輸為準粒子的束縛狀態中的電子-電洞對。激子可在成雙再組合(「淬火」)之前具有可評估的壽命，該再組合指原始電子與電洞會相互再組合(與來自其他對之電洞或電子的再組合相反)。欲產生一光電流，形成該激子之電子-電洞通常係於一整流接面處分離開來。

於光敏裝置之情況中，該整流接面係指一光優打異質接面。有機光優打異質接面之類型包括：施體-受體異質接面，其係於一施體材料與一受體材料之介面處形成；以及肖特基阻障異質接面，其係於一光導材料與一金屬之介面處形成。

圖1係說明一範例施體-受體異質接面的能量位準圖。在有機材料的背景下，術語「施體」或「受體」指二相互接

觸但相異之有機材料的最高佔據分子軌域(「HOMO」)及最低未佔據分子軌域(「LUMO」)能量位準的相對位置。若與另一材料接觸的一材料之LUMO能量位準較低，則該材料為受體。否則其為施體。在無具外部偏壓的情況下，於一施體-受體接面處的電子欲移入該受體材料中，就能量而言係有利的。

依照本文中所使用，若該第一能量位準係較接近真空能量位準 10 ，則一第一HOMO或LUMO能量位準係「大於」或「高於」一第二HOMO或LUMO能量位準。一較高HOMO能量位準對應至一具有相對於真空位準較小之絕對能量的離子化電位(「IP」)。同樣地，一較高LUMO能量位準對應至一具有相對於真空位準較小之絕對能量的電子親和力(「EA」)。在真空位準處於頂部的傳統能量位準圖中，材料的LUMO能量位準高於相同材料的HOMO能量位準。

於該施體152或該受體154中吸收一光子6而產生一激子8之後，該激子8會在該整流介面處解離。該施體152會傳輸該電洞(空心的圓圈)，而該受體154會傳輸該電子(塗黑的圓圈)。

有機半導體中的重要特性為載子遷移率。遷移率測量電荷載子回應電場而穿過導電材料之容易度。在有機光敏裝置的背景下，因高電子遷移率而優先藉由電子進行傳導之材料可稱為電子傳輸材料。因高電洞遷移率而優先藉由電洞進行傳導之材料可稱為電洞傳輸材料。因遷移率及/或

於裝置中的位置而優先藉由電子進行傳導的層可稱為一電子傳輸層(「ETL」)。因遷移率及/或於裝置中的位置而優先藉由電洞進行傳導的層可稱為一電洞傳輸層(「HTL」)。最好(但並非必要)受體材料係電子傳輸材料，而施體材料係電洞傳輸材料。

如何基於載子遷移率與相關的HOMO與LUMO位準來配對二有機光導材料以於光優打異質接面中作為施體與受體係於本技術中為一般所熟知，而於此處不加以說明。

塊狀半導體(乃至於絕緣體)的一共同特徵係一「帶隙」。該帶隙係充滿電子的最高能量位準與空的最低能量位準之間的能量差異。於無機半導體或無機絕緣體中，此能量差異係價帶邊緣(價帶頂部)與導電帶邊緣(導電帶底部)之間的差異。於有機半導體或有機絕緣體中，此能量差異係該HOMO與該LUMO之間的差異。一純材料之帶隙不含電子與電洞可存在的能量狀態。僅有的可供導電利用之載子係具有足夠能量以激發橫跨該帶隙的電子與電洞。一般而言，半導體相較於絕緣體具有一較小的帶隙。

依據有機半導體之能帶模型，僅該帶隙之LUMO側上的電子為電荷載子，且僅該帶隙之HOMO側上的電洞為電荷載子。

依照本文中所使用，術語「有機」包括可用以製造有機光電子裝置的聚合材料以及小分子有機材料。「小分子」指非聚合物的任何有機材料，而且「小分子」實際上可相當大。在某些情況下小分子可包括重複單元。例如，將長

鏈烴基用作取代基不會自「小分子」類別移除一小分子。小分子亦可併入聚合物中，例如作為聚合物主鏈上的側基或作為主鏈的一部分。小分子亦可用作樹枝狀聚合物的核心部分，該樹枝狀聚合物由建構於核心半屬族上之一串聯化學殼體組成。樹枝狀聚合物的核心半屬族可為螢光或磷光小分子發射核。樹枝狀聚合物可為「小分子」。一般而言，小分子具有一經定義的化學式以及在分子與分子之間皆相同的分子量，而聚合物具有一經定義的化學式以及在分子與分子之間可不同的分子量。依照本文中所使用，「有機」包括烴基與異原子取代之烴基配位基的金屬錯合物。

Forrest等人的美國專利第6,657,378號、Forrest等人的美國專利第6,580,027號、與 Bulovic等人的美國專利第6,352,777號係以提及方式併入本文，對於有機光敏裝置之技術現況的額外背景解釋與說明，包括有機光敏裝置的一般構造、特性、材料與特徵。

【發明內容】

一光敏裝置包括置放於一第一電極與一第二電極之間的一串聯有機光作用層。於該串聯中的每一層係直接接觸該串聯中的一接續層。該串聯之有機光作用層係經配置以形成至少一施體-受體異質接面。該串聯之有機光作用層包括：一第一有機光作用層，其包含作為一施體之一第一主體材料；一第二有機光作用層，其包含置放於該第一有機光作用層與一第三有機光作用層之間的一第二主體材料；

以及該第三有機光作用層，其包含作為一受體之一第三主體材料。該第一主體材料、該第二主體材料、與該第三主體材料係不同的。該第二有機光作用層相對於該第一有機光作用層會作為一受體或相對於該第三光作用層會作為一施體。從該第二有機光作用層之第二主體材料內的任意點至該層之邊界的距離不會比跨越該第二有機光作用層之區之大部分的一激子擴散長度大。較佳地，從該第二有機光作用層之第二主體材料內的任意點至該層之邊界的距離不會比跨越該第二有機光作用層之區之整體的一激子擴散長度大。

該第二有機光作用層可為一其間具有多個開口的單一層，而該第一有機光作用層會透過該等開口直接接觸該第三有機光作用層，或該第二有機光作用層可為一具有包含該第二主體材料之複數個島的不連續層，而該第一有機光作用層會經中間的該等島直接接觸該第三有機光作用層。

該第二主體材料較佳地係小分子。該第一主體材料與該第三主體材料較佳地亦為小分子。該小分子第二主體材料較佳地橫跨從 600 nm 至 900 nm 之波長帶具有至少 $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ 的吸收係數。

該第一有機光作用層、該第二有機光作用層、與該第三有機光作用層中之每一者可具有一不同的吸收光譜。

該第二有機光作用層可作為一施體，其中該第一主體材料與該第二主體材料具有不同的吸收光譜。在作為一施體的情況下，該第二主體材料之 HOMO 較佳地不會高於該第

一主體材料之HOMO超過0.16 eV，且該第二主體材料之帶隙較佳地係小於該第一主體材料之帶隙。若作為一施體，則該第二主體材料可具有小於 $1 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 的電洞遷移率，以及橫跨從600 nm至900 nm之波長帶至少 $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ 的吸收係數。作為一施體之第二主體材料範例包括苯二甲藍錫(II)(SnPc)與苯二甲藍鉛(PbPc)。在施體為SnPc或PbPc的情況下，作為一受體之第三主體材料的第三主體材料範例係C₆₀。

該第二有機光作用層可作為一受體，其中該第二主體材料與該第三主體材料具有不同的吸收光譜。在作為一受體的情況下，該第二主體材料之LUMO較佳地不會低於該第三主體材料之LUMO超過0.16 eV。若作為一受體，該第二主體材料之帶隙較佳地係小於該第三主體材料之帶隙。

該第二有機光導層之厚度較佳地係不大於200 Å，或更佳地，不大於100 Å。

該第二主體材料較佳地橫跨從600 nm至900 nm之波長帶具有至少 $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ 的吸收係數，且其中該第二有機光作用層之至少一部分係位於與該裝置之反射表面距離 $\lambda_1 \cdot d + \lambda_1/4$ 的光學路徑長度處，其中 λ_1 係於從600 nm至900 nm之波長帶中的一波長；d係一整數 ≥ 0 ；以及該反射表面會反射於 λ_1 之入射光的至少50%。該反射表面可(例如)由該第一電極、該第二電極、及一反射體中之一者來提供。

該裝置可包含一光作用電池之堆疊，其位於該第一電極與該第二電極之間。於此一堆疊中，該串聯之有機光作用

層於該光作用電池之堆疊中可為一第一電池之部分。該堆疊亦包括至少一包含另一施體-受體異質接面的第二光作用電池。該堆疊之第一電池與第二電池可具有不同的吸收特性。較佳地，於 $\lambda_1 \pm 5\%$ 之波長範圍內該第一電池之平均吸收會大於該第二電池之平均吸收，而於 $\lambda_2 \pm 5\%$ (其中 $\lambda_1 \geq \lambda_2 + 10\%$)之波長範圍內該第二電池之平均吸收會大於該第一電池之平均吸收。

該串聯之有機光作用層位於該第一有機光作用層與該第三有機光作用層之間可進一步包括一塊狀或混合的施體-受體層。該塊狀或混合的施體-受體層包括該第一有機光作用層之第一主體材料與該第三有機光作用層之第三主體材料二者。

該串聯之有機光作用層可進一步包含一位於該第一有機光作用層與該第三有機光作用層之間的第四有機光作用層，其包含一第四主體材料。該第四主體材料係與該第一主體材料、該第二主體材料與該第三主體材料不同。該第四有機光作用層相對於該第一有機光作用層會作為一受體或相對於該第三光作用層會作為一施體。從該第四有機光作用層內的任意點至該層之邊界的距離不會比一激子擴散長度大。

【實施方式】

一有機光敏裝置包含至少一光作用區域，其中會吸收光以形成一激子，該激子隨後可解離成一電子與一電洞。圖2顯示一有機光敏光電子裝置100之範例，其中該光作用區

域150包含一施體-受體異質接面。該「光作用區域」為光敏裝置的一部分，該裝置吸收電磁輻射以產生激子，該等激子可離解以便產生電流。裝置100於一基板110上包含一陽極120、一陽極平滑層122、一施體152、一受體154、一激子阻擋層(「EBL」)156、與一陰極170。

EBL 156之範例係於Forrest等人的美國專利第6,451,415號中有所說明，該專利基於其本身與EBL有關之揭示以提及的方式併入本文。EBL之額外背景說明亦可見於Peumans等人、「Efficient photon harvesting at high optical intensities in ultrathin organic double-heterostructure photovoltaic diodes」、*Applied Physics Letters* 76、2650-52 (2000)中。EBL可藉由防止激子從該等施體及/或受體材料中遷移出而減少淬火。

術語「電極」與「接點」於本文中交替使用來指稱一提供傳遞光生電流至外部電路或提供偏電流或偏電壓至該裝置的介質之層。如同圖2中所說明，陽極120與陰極170係範例。電極可由金屬或「金屬替代物」組成。本文中術語「金屬」係用以包含由純元素金屬組成的材料，以及亦包括為由二或多種純元素金屬組成之材料的金屬合金。術語「金屬替代物」指一並非在一般定義範圍內之金屬的材料，然而該材料具有諸如導電性的類金屬性質，例如摻雜寬帶隙半導體、退化半導體、導電氧化物、與導電聚合物。電極可包含一單一層或多層(「複合」電極)，可為透明、半透明、或不透明。電極與電極材料之範例包括於

Bulovic等人的美國專利第6,352,777號與Parthasarathy等人的美國專利第6,420,031號中所揭示者，該等專利基於其對該等個別特徵之揭示以提及方式併入本文。依照本文中所使用，只要一層能夠透射至少50%之相關波長的環境電磁輻射，便稱該層為「透明的」。

該基板110可以為提供所需結構性質之任一適當基板。該基板可以為撓性或剛性、平面式或非平面式。該基板可以為透明、半透明或不透明。剛性塑膠及玻璃為較佳剛性基板材料之範例。撓性塑膠及金屬箔為較佳撓性基板材料之範例。

陽極平滑層122可位於該陽極層120與該施體層152之間。陽極平滑層係於Forrest等人之美國專利第6,657,378號中有所說明，該專利基於其本身與此特徵有關之揭示以提及方式併入本文。

於圖2中，該光作用區域150包含該施體材料152與該受體材料154。用於該光作用區域之有機材料可包括有機金屬化合物，其包括環金屬化有機金屬化合物。依照本文中所使用，術語「有機金屬」通常能夠為熟悉本技術人士所瞭解，並如同由Gary L. Miessler與Donald A. Tarr所著之「Inorganic Chemistry」(2nd Edition)、Prentice Hall (1999)的第13章中所提出。

運用真空沈積、旋塗、有機汽相沈積、噴墨印刷及本技術中所熟知的其他方法，可製造有機層。

不同類型之施體-受體異質接面的範例係顯示於圖3至5中。圖3說明形成一平坦異質接面的施體-受體雙層。圖4說明包括一混合異質接面153的混合式異質接面，該混合異質接面153包含施體與受體材料之混合物。圖5說明一理想化的「塊狀」異質接面。於理想的光電流情況中，一塊狀異質接面253於該施體材料252與該受體材料254之間具有一單一連續介面，然而於實際裝置中一般會存在多個介面。混合與塊狀異質接面可因具有複數個材料磁疇而具有多個施體-受體介面。由對立類型材料所包圍之磁疇(例如，由受體材料所包圍之施體材料的磁疇)可為電絕緣，使得此等磁疇不會對光電流有貢獻。其他磁疇可由滲流路徑(連續的光電流路徑)加以連接，使得此等其他磁疇可對光電流有貢獻。一混合與一塊狀異質接面之間的區別在於施體與受體材料之間的相位分離程度。於一混合異質接面中，有極小或毫無相位分離存在(該等磁疇係極小，例如，小於數奈米)，而於一塊狀異質接面中，有明顯相位分離存在(例如，形成尺寸為數奈米至100 nm之磁疇)。

小分子混合異質接面可(例如)藉由運用真空沉積或汽相沉積來共同沉積該等施體與受體材料而形成。小分子塊狀異質接面可(例如)藉由控制成長、共同沉積加上沉積後退火、或溶液處理而形成。聚合物混合或塊狀異質接面可(例如)藉由施體與受體材料之聚合物混合的溶液處理而形成。

若一光作用區域包括一混合層(153)或塊狀層(252、254)以及施體層(152)與受體層(154)中的一者或二者，則吾等便稱該光作用區域包括一「混合式」異質接面。圖4中之層的配置係一範例。針對混合式異質接面的額外說明，於本文中提及方式併入由Jiangeng Xue等人於2005年十月13日所公佈，標題為「High efficiency organic photovoltaic cells employing hybridized mixed-planar heterojunctions」的美國公開專利申請案2005-0224113 A1。

一般而言，平坦異質接面具有良好的載子傳導，然而卻具有不佳的激子解離；一混合層具有不佳的載子傳導與良好的激子解離；以及一塊狀異質接面具有良好的載子傳導與良好的激子解離，然而於該材料末端「cul-de-sacs」卻可能經歷電荷累積，而降低效率。除非另有聲明，否則於本文中所揭示的所有具體實施例中皆可交替使用平坦、混合、塊狀與混合式異質接面來作為施體-受體異質接面。

圖6顯示一有機光敏光電子裝置300的範例，其中該光作用區域350係肖特基阻障異質接面之部分。裝置300包含一透明接點320、一包含有機光導材料358的光作用區域350、與一肖特基接點370。肖特基接點370一般形成為一金屬層。若該光導層358係一ETL，則可使用諸如金之高功函數金屬，而若該光導層係一HTL，則可使用諸如鋁、鎂、或銦之低功函數金屬。於一肖特基阻障電池中，一關於該肖特基阻障之內建電場會將一激子中的電子與電洞拉

開。一般而言，此場致輔助激子解離的效率並不如於施體-受體介面處的解離。

如同所說明，該等裝置可連接至一元件190。若該裝置係一光優打裝置，則元件190係一會消耗或儲存電源的電阻負載。若該裝置係一光偵測器，則元件190係一電流偵測電路，其會測量在該光偵測器曝露於光下時所產生的電流，且其可對該裝置施加一偏壓(如同關於Forrest等人於2005年五月26日公佈之美國公開專利申請案2005-0110007 A1中的範例所說明)。若於該裝置中摒除該整流接面(例如，運用一單一光導材料作為該光作用區域)，則可運用所產生之結構來作為一光導體電池，於此情況中該元件190係一單一偵測電路以監控橫跨該裝置之電阻因吸收光所產生的改變。除非另有聲明，否則於每一本文所揭示之圖式與具體實施例中的裝置皆可運用此等配置與修改中的每一者。

一有機光敏光電子裝置亦可包含透明電荷傳送層、電極、或電荷再組合區。一電荷傳送層可為有機或無機，且可能具有或可能不具有光導作用。一電荷傳送層係與一電極相似，然而該電荷傳送層於該裝置外部不具有一電連接，並且會將電荷載子從一光電子裝置之一子區段傳遞至相鄰的子區段。一電荷再組合區係與一電荷傳送層相似，然而該電荷再組合區允許電子與電洞能夠在一光電子裝置的相鄰子區段之間再組合。一電荷再組合區可包括半透明金屬或金屬替代物再組合中心，該等中心包含奈米簇、奈

米粒子、及/或奈米柱，舉例而言如同Forrest等人之美國專利第6,657,378號；2004年八月11日所建檔、Rand等人所著之標題為「Organic Photosensitive Devices」的美國專利申請案10/915,410；以及2004年十一月3日所建檔、Forrest等人所著之標題為「Stacked Organic Photosensitive Devices」的美國專利申請案10/979,145中所說明；每一申請案基於其本身對再組合區之材料與結構的揭示以提及方式併入本文。一電荷再組合區可包括或可不包括一其中嵌入該等再組合中心的透明矩陣層。一電荷傳送層、電極、或電荷再組合區可作為該光電子裝置之子區段的陰極及/或陽極。一電極或電荷傳送層可作為一肖特基接點。

圖7與8說明包括此等透明電荷傳送層、電極、與電荷再組合區之串列式裝置的範例。於圖7之裝置400中，光作用區域150與150'係藉由一中間導電區域460而以串聯方式電堆疊。如同所說明，在沒有外部電連接的情況下，中間導電區域460可為一電荷再組合區或可為一電荷傳送層。作為一再組合區，區域460在具有或無具一透明矩陣層的情況下包含再組合中心461。若無具矩陣層，則形成該區之材料的配置橫跨該區域460便可能為不連續的。圖8之裝置500說明光作用區域150與150'會在該頂部電池為反向組態(即，陰極朝下)的情況下，以並聯方式電堆疊。於圖7與8之每一者中，該等光作用區域150與150'以及阻擋層156與156'可根據應用，而由相同的個別材料、或不同的材料來形成。同樣地，光作用區域150與150'可為異質接面的相同

類型(即，平坦、混合、塊狀、混合式)，或可為不相同的類型。

於上述裝置之每一者中，可省略若干層，例如該等激子阻擋層。可添加若干其他層，例如反射層或額外的光作用區域。可改變或顛倒各層的順序。可運用一集中器或陷阱組態來提升效率，舉例而言如同Forrest等人之美國專利第6,333,458號與Peumans等人之美國專利第6,440,769號中所揭示的，該等專利係以提及方式併入本文。可使用塗層來將光學能量集中至一裝置的所需區域中，舉例而言如同於2004年六月1日所建檔、由Peumans等人所著之標題為「Aperiodic dielectric multilayer stack」的美國專利申請案第10/857,747號中所揭示，該專利係以提及方式併入本文。於該等串列式裝置中，透明絕緣層可在該等電池之間的電連接係經由電極來提供的情況下，形成於電池之間。同時，於該等串列式裝置中，該等光作用區域之一者或一者一上可為一肖特基阻障異質接面，而非一施體-受體異質接面。可使用不同於該等特別加以說明之配置的配置。

當光優打裝置係橫跨負載連接並得到光的照射時，其便會產生光生電流。當在無限大之負載下得到照射，光優打裝置便會產生其最大可能電壓，即開路電壓 V 或 V_{OC} 。當在其電接點短路的情況下得到照射時，光優打裝置便會產生其最大可能電流，即短路電流 I 或 I_{SC} 。當實際用以產生電源時，光優打裝置係與有限的電阻負載連接，並且功率輸出係由電流與電壓的乘積($I \times V$)給定。由光優打裝置產

生的最大總功率不能固有地超過該乘積($I_{SC} \times V_{OC}$)。當負載數值就最大功率擷取而言係最佳化時，電流與電壓分別具有數值 I_{max} 及 V_{max} 。

光優打裝置的優值為填充因數(ff)，其係定義為：

$$ff = \{I_{max} V_{max}\} / \{I_{SC} V_{OC}\}$$

其中 ff 永遠小於1，因為在實際使用時絕對不會同時獲得 I_{SC} 及 V_{OC} 。但是，當 ff 趨近1時，該裝置會具有較小的串聯或內部電阻，並因此將較大百分率之 I_{SC} 及 V_{OC} 的乘積在最佳情形下傳遞至該負載。其中 P_{inc} 係進入於一裝置上的功率，該裝置之功率效率(p)可由下列公式計算：

$$p = ff * (I_{SC} * V_{OC}) / P_{inc}$$

當與傳統矽基裝置相比時，有機光優打電池具有許多潛在優勢。有機光優打電池重量輕，所用的材料比較經濟實惠，並且可沈積在低成本基板(例如撓性塑膠箔)上。然而，某些有機光優打裝置通常具有較低的外部量子效率，約為1%量級或更低。將此部分地視為係因內在的光導程序之第二順序性質所致。亦即，載子產生需要激子產生、擴散及電離或收集。存在與該等程序之每一者相關的效率。可如下使用下標符號： P 指功率效率； EQE 指外部量子效率； A 指光子吸收； ED 指激子擴散； CC 指電荷收集；以及 INT 指內部量子效率。使用此標記：

$$\eta_P \sim \eta_{EQE} = \eta_A * \eta_{ED} * \eta_{CC}$$

$$\eta_{EQE} = \eta_A * \eta_{INT}$$

運用於塑膠基板上所沉積之小分子量有機薄膜的光偵測器與光優打(PV)電池具有低成本與重量輕的潛在優勢。參見 S. R. Forrest、「The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic」、Nature 428、911-918 (2004)。近來，分子有機PV電池之功率轉換效率因使用新的材料與裝置結構已穩定地加以改善。參見 S. R. Forrest、「The Limits to Organic Photovoltaic Cell Efficiency」、MRS Bulletin 30、28-32 (2005)；以及 J. Xue 等人、「Asymmetric tandem organic photovoltaic cells with hybrid planar-mixed molecular heterojunctions」Applied Physics Letters 85、5757-5759 (2004)。

然而，與有機PV能量轉換有關的一問題係該作用層吸收太陽光譜間的有限重疊。確實，總太陽光子通量中有超過60%係於波長 $\lambda > 600$ nm處，且在紅色與近紅外線(NIR)光譜中約50%係於 $600 < \lambda < 1000$ nm處。因此，必須發展能吸收NIR輻射，並能有效地將所吸收之光子轉換成電流的新材料。

近來，對高達 $\lambda = 1000$ nm之NIR輻射敏感的以聚合物為基礎之太陽能電池在1太陽照明下達0.3%的功率轉換效率。參見 X. J. Wang 等人、Applied Physics Letters 85、5081 (2004)。然而，先前在小分子材料上之努力卻無法使裝置回應度擴展至NIR。

對發展一小分子光敏裝置所進行的研究已產生一種新的結構，其除了達成NIR回應性，還可用以使任一施體-受體

異質接面之敏感度調諧及/或擴大。此新的結構藉由在施體與受體之間併入一薄感應層，便能夠建構既可保持其整體裝置厚度，卻又可在該光譜的一部分中產生光電流的光敏裝置，否則若運用其他材料則無法得到此結果。

此外，不同材料之較大陣列可供作為該薄感應層，而非如其他方面一般作為傳統施體或受體層。例如，可在無損裝置效能的情況下，運用具有低電荷載子遷移律之材料。藉由將薄感應層與一就能量而言係有利的施體或受體層配對，該薄感應層便能對光電流有貢獻，而不會阻礙在該施體與受體之間的載子傳輸。

圖9說明一經修改而將該新的薄感應層980併入一光作用區域950內的施體-受體異質接面，如同於上述裝置(例如，100、400、500)中運用的一般。該薄感應層980包含一主體材料，其與該施體152或該受體154之材料不相同。依照本文中所定義，一有機光作用層之「主體材料」係構成超過個別層之50%莫耳的光作用有機分子。可將該薄感應層980配置成一施體或一受體。於任意情況中，從該感應層980之主體材料內的任意點至該層之邊界的距離不會比跨越該薄感應層980之區之大部分(>50%)的一激子擴散長度大。一激子擴散長度係行進距離，跨越該距離之後 $1/e$ 之激子會衰退/再組合。該距離係跨越該區之一「大部分」，因為該層980可包括邊緣效應且局部厚度會有小的變化(例如，凸塊與珠狀物)。較佳地，邊緣效應與其類似物應加以避免，且從該薄感應層980之主體材料內的任意點至該

層之邊界的距離不會比跨越該薄感應層980之區之整體之一激子擴散長度大。較佳地，即使此橫跨該感應層980之距離的兩倍係大於200 Å，該層厚度仍不會大於200 Å。更佳地，該層厚度不會大於100 Å。

由於對效率的重視，故而便應在該感應層980的厚度與光電流貢獻之間取得平衡。偏好一薄層係因希望能使橫跨供載子於施體層152與受體層154間進行傳送之光作用層的電阻率變成最小，並使於該感應層980中所形成之激子到達一整流界面的能力變成最大。偏好一厚層係因於該體積中光子便可遭該感應層980之吸收波長帶吸收。儘管二激子擴散長度係一理想化厚度上限，然而預期對大多數材料組合與光源光譜而言，最好是一較薄的感應層980。

儘管該薄感應層980可為實心，然而其亦可為多孔的，如同圖10A中所說明。若為多孔的，則該感應層980穿透一單一層便包括複數條路徑1001(即，開口)。該等相鄰之層(例如，該施體152與該受體154)會透過該等路徑1001而彼此直接接觸，並在層間提供電荷載子一直接的路徑。該等路徑1001可在該沉積程序期間出現，(例如)因運用本質上不規則之薄層980來覆蓋(例如，在材料成核位置連接之前且在所有空隙皆遭填充之前進行成長)，或因下方層(例如，施體152)具有表面不規則性而導致不規則覆蓋。

圖10B係薄層980之另一範例。於此範例中，該層包含材料之複數個不連續的島。該等島1002可在該沉積程序期間出現，(例如)因在成核之後立即停止成長。

可僅藉由控制在材料成核之後成長能夠持續多久而在製造期間選擇一實心層、一島的不連續層、或一多孔單一層。儘管全部三個層980之樣式皆可操作，然而因為多孔單一層之光作用表面區的平衡，並經由路徑1001於相鄰層(例如，該施體152與該受體154)間提供直接的電荷-載子傳送，所以多孔單一層係較佳的。

較佳地，該薄感應層980係一小分子材料。同樣地，於該施體層152與受體層154處較佳地亦為小分子材料。欲吸收NIR，該第二材料可橫跨從600 nm至900 nm之波長帶具有至少 $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ 的吸收係數。欲使該吸收光譜的覆蓋變成最大，該等三個光作用層(152、980、154)各自可具有一不同的吸收光譜。

參考圖11，該薄感應層980可作為一施體，並具有與施體層152不同的主體材料。較佳地，該薄感應層980之HOMO不會高出該施體層152之HOMO超過 $5kT$ (k 係波茲曼常數，而 T 係操作溫度)，從而避免電洞於施體層(152)-感應層(980)介面處遭捕獲。此HOMO位準之差異係於圖11中說明為 ΔE_1 。

有機光敏裝置之操作溫度係經常規定為具有 $T = -40^\circ\text{C}$ 至 $+100^\circ\text{C}$ 之範圍。因此，使用 $+100^\circ\text{C}$ 作為最大值限制，並解出 $5kT$ (即， $5 \times 1.3806505 \text{ E-}23 (\text{J/K}) / 1.602 \text{ E-}19 (\text{J/eV}) \times (T \text{ } ^\circ\text{C} + 273.15)^\circ\text{K}$)，則該薄感應層980之HOMO應不會高出該施體層152之HOMO超過 0.16 eV。

若將該感應層 980 配置成一施體，則形成該感應層 980 之材料的帶隙可小於形成該施體層 152 之材料的帶隙。一般而言，因為吸收敏感度係與一純材料之帶隙成反比，所以將該等帶隙以此方式配置便能夠吸收較僅以該施體層 152 所吸收的較長波長光子。

藉由使該感應層 980 保持得相當薄，便可使用在其他情況下於一光作用裝置中可能無法以任一合理效率來實行的全部材料種類。例如，若運用感應層 980 來作為一施體，則該感應層 980 之主體材料便可具有小於 $1 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 的電洞遷移率。傳統上，運用此種材料來作為一施體係反直覺的，因為高電洞遷移率係施體所需以使該裝置之外部量子效率變成最大的特性。然而，存在許多低電洞遷移率材料，例如苯二甲藍錫(II)(SnPc)與苯二甲藍鉛(PbPc)，其具有不佳的電洞遷移率，不過橫跨從 600 nm 至 900 nm 之波長帶卻具有至少 $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ 的吸收係數。

因此，可於該感應層 980 中使用具有高度符合所需之吸收性質而遷移率性質卻不佳的材料，即使此類材料由於其本身不佳的遷移率性質在先前並非可用的。

參考圖 12，該薄感應層 980 可作為一受體，並具有與受體層 154 不同的主體材料。較佳地，該薄感應層 980 之 LUMO 不會低於該受體層 154 之 LUMO 超過 $5kT$ ，從而避免電子於受體層(154)-感應層(980)介面處遭捕獲。此 LUMO 位準之差異係於圖 12 中說明為 ΔE_2 。

若將該感應層 980 配置成一受體，則形成該感應層 980 之材料的帶隙可小於形成該受體層 154 之材料的帶隙。一般而言，因為吸收敏感度係與一純材料之帶隙成反比，所以將該等帶隙以此方式配置便能夠吸收較僅以該受體層 154 所吸收的較長波長光子。

藉由使該感應層 980 保持得相當薄，便可使用具有小於 $1 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{V}$ 之電子遷移率的主體材料。傳統上，運用此種材料來作為一受體係反直覺的，因為高電子遷移率係受體所需以使該裝置之外部量子效率變成最大的特性。因此，可於該感應層 980 中使用具有高度符合所需之吸收性質而遷移率性質卻不佳的材料，即使此類材料由於其本身不佳的遷移率性質在先前並非可用的。

亦可於一混合式異質接面中運用該感應層 980，如同於圖 13 與 14 中所說明。於圖 13 中，感應層 980 於光作用區域 1350 內作為一施體。較佳地，在作為一施體的情況下，該薄感應層 980 之 HOMO 不會高出該施體層 152 之 HOMO 超過 $5kT(\Delta E_1)$ 。於圖 14 中，感應層 980 於光作用區域 1450 內作為一受體。較佳地，在作為一受體的情況下，該薄感應層 980 之 LUMO 不會低於該受體層 154 之 LUMO 超過 $5kT(\Delta E_2)$ 。

圖 15 說明一光作用區域 1550，其包括複數個施體感應層 (980a、980b) 與複數個受體感應層 (980c、980d)。圖 16 係一光敏電池的能量位準圖，該光敏電池包含於圖 15 之單一光作用區域內的複數個薄感應層 980a 至 d。較佳地，欲避

免電荷載子之陷獲：該第一薄感應施體層 980a 之 HOMO 不會高出該施體層 152 之 HOMO 超過 $5kT(\Delta E_{1,1})$ ；該第二薄感應施體層 980b 之 HOMO 不會高出該第一薄感應施體層 980a 之 HOMO 超過 $5kT(\Delta E_{1,2})$ ；該第一薄感應受體層 980c 之 LUMO 不會低於該第二薄感應受體層 980d 之 LUMO 超過 $5kT(\Delta E_{2,1})$ ；該第二薄感應受體層 980d 之 LUMO 不會低於該受體層 154 之 LUMO 超過 $5kT(\Delta E_{2,2})$ 。

具有一層或一層以上之感應層 980 的光作用區域 (950、1350、1450、1550) 於該等上述光敏裝置 (包括裝置 100、400 與 500) 中與光作用區域 150 及 / 或 150' 為可互換的。

如圖 17 中所說明，裝置效能係藉由將該薄感應層 980 (依照所說明，配置成圖 7 中所顯示之串列式裝置之光作用區域 950/1350/1450/1550 內的一層) 之至少一部分置放於與該裝置之反射表面距離 $\lambda_1 \cdot d + \lambda_1/4$ (d 係一整數 ≥ 0) 的一光學路徑長度處而獲得改善。例如，若該感應層 980 橫跨從 600 nm 至 900 nm 之波長帶具有至少 $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ 之吸收係數，則 λ_1 係一於從 600 nm 至 900 nm 之波長帶中的波長。藉由於此帶 (750 nm，如同所說明) 中定位一峰值以重疊該感應層之一部分更佳地確保將吸收於所需帶寬之光。

該反射表面較佳地會反射於 λ_1 之入射光的至少 50%。該反射表面可為一獨立層，或可由該等電極 (例如，圖 2 與圖 7 中的陰極 170；圖 8 中的陽極 170') 中之一者來提供。

若該感應層 980 係於電池之堆疊內的第一電池之光作用區域，則整體效能可藉由將該等不同電池組態成具有不同

吸收特性而獲得改善。較佳地，該第一電池(其具有該感應層 980)之平均吸收於 $\lambda_1 \pm 5\%$ 之波長範圍內會大於該第二電池之平均吸收，而該第二電池之平均吸收於 $\lambda_2 \pm 5\%$ 之波長範圍內會大於該第一電池之平均吸收；其中 $\lambda_1 \geq \lambda_2 + 10\%$ ， λ_1 係於從 600 nm 至 900 nm 之吸收帶中的波長，且作為該感應層 980 之主體材料橫跨 600 nm 至 900 nm 具有至少 $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ 的吸收係數。

由於何類材料會構成一施體而何類材料會構成一受體取決於層間的相對能量位準，同一材料(例如，SnPc、PbPc)可能在為施體 152/252 與受體 154/254 之一組材料的情況下作為一施體層，而在為施體 152/252 與受體 154/254 之一不同組材料的情況下作為一受體層。

範例

實驗係於一有機光優打電池上執行，該電池係以基於苯二甲藍錫(II)(SnPc)} / C_{60} 施體 / 受體異質接面，並於 $\lambda > 900 \text{ nm}$ 時具有敏感度。於 SnPc 之多晶薄膜中的低電洞遷移率 ($\mu_h = (2 \pm 1) \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{Vs}$) 防止使用厚層，並導致低填充因數與低功率轉換效率。然而，由於其之吸收係數較大，SnPc 之厚度 -50-Å 之層會於 $\lambda = 750 \text{ nm}$ 時產生達 21% 的外部太陽能電池外部量子效率。藉由氧化銦錫 / 100 Å 苯二甲藍銅 / 50 Å SnPc / 540 Å C_{60} / 75 Å 一浴銅靈 (bathocuproine) / Ag 之雙異質結構，吾等可在 1 太陽標準 AM1.5G 太陽能照明下獲得 $(1.0 \pm 0.1)\%$ 的功率轉換效率，而在強烈的 (10 太陽) 標準 AM1.5G 太陽能照明下獲得

(1.3 ± 0.1)% 的功率轉換效率。關於一無具該 SnPc 感應層之裝置(氧化銦錫/苯二甲藍銅/ C_{60} /Ag 裝置)的範例，參見由 J. Xue 等人所著「4.2% efficient organic photovoltaic cells with low series resistances」、Applied Physics Letters 84、3013-3015 (2004)。

於有機材料中的光產生程序起始於吸收一光子，其產生一激子，或束縛電子電洞對。於有效的有機光電打裝置中，該激子隨後會於一施體-受體介面處解離成自由電荷載子，隨後會在其個別之電極處收集該等自由電荷載子。在運用一苯二甲藍錫(II)(SnPc)層於雙異質結構有機太陽能電池中作為該電子施體的情況下，該 SnPc 層會有效地將入射 NIR 光轉換成光電流。在 1 太陽標準 AM1.5G(氣團 1.5 球面)太陽能照明下可能出現 $\eta_P = (1.0 \pm 0.1)\%$ 的功率轉換效率。該等高效率係因為極薄 SnPc 層的填充因數為 $FF=0.5$ 而產生，而先前所說明之裝置(X. J. Wang 等人、Applied Physics Letters 85、5081 (2004))則具有 $FF=0.32$ 。此高 FF 係透過控制 SnPc 層厚度而達成，使得其之低電洞遷移率不會對裝置效能產生負面影響。

所有的裝置係於厚度-1500-Å 之氧化銦錫(ITO)層上加以製造，該層在商業上會預塗布至具 $15 \Omega/\text{sq}$ 薄片電阻之玻璃基板上。該溶劑清潔(參見 J. Xue 等人、Journal Applied Physics 95、1869 (2004))ITO 表面係於紫外線/ O_3 中處理 5 分鐘，其後馬上將該等基板裝入一高度真空室(基壓 $\sim 3 \times 10^{-7}$ 托)中，其中有機層與一厚度-1000-Å 之 Ag 陰極係經由

熱蒸發進行沈積。在沈積之前，該等有機材料係運用真空熱漸進昇華以三個循環來加以純化。(參見R. A. Laudise等人、Journal of Crystal Growth 187、449 (1998))。

該Ag陰極係透過具有定義該裝置區之1 mm直徑開口的陰影遮罩而蒸發。該等電流密度對電壓(J - V)特性係於黑暗中與運用一HP4155B半導體參數分析器於模擬的AM1.5G太陽能照明(Oriel儀器)下加以測定。照明強度與量子效率測量係運用國家再生性能源實驗室可追溯校準之Si偵測器採用標準方法來實施(ASTM標準E1021、E948、E973美國測試與材料學會，West Conshohocken PA)。

模擬與實際(即，標準)太陽能光譜間之差異係於最終效率測定時加以修正。吸收光譜係運用一PerkinElmer Lambda 800 UV/V於石英基板上加以測定，該PerkinElmer Lambda 800 UV/V係參考乾淨石英基板之光譜儀以消除石英中的吸收耗損。SnPc電洞導電性係以由一包夾於ITO與Au接點之間的厚度-1000-Å之層所組成的裝置來加以測定。

圖18說明於黑暗中與AM1.5G標準太陽能照明之多種照明強度(P_0)下的具有結構ITO/CuPc(100 Å)/SnPc(50 Å)/C₆₀(540 Å)/BCP(75 Å)/Ag(此處，CuPc指苯二甲藍銅，而BCP指一價銅錯合劑(bathocuproine))之裝置的 J - V 特性。該施體-受體異質接面係定義於該SnPc/C₆₀介面處，而BCP作為一激子阻擋層。使黑暗電流與傳統p-n接面二極體理論相稱(參見J. Xue等人、Applied Physics Letters 84、

3013-3015 (2004)) 會產生 $R_s=0.17 \ \Omega \ \text{cm}^2$ 之串聯電阻與 $n=1.96\pm0.05$ 之理想因數。一能量位準圖係顯示於圖 18 中，其中最高佔據分子軌域能量位準係由紫外線光電子光譜學來加以測定。最低未佔據分子軌域能量係運用每一材料的光學能量間隙來估計。

圖 19 與 20 說明相同裝置的多種光優打電池效能參數與 P_0 呈函數關係。此處，在整個強度測量範圍中 $FF\sim 0.5$ ，而開路電壓 (V_{oc}) 會隨 P_0 而成對數關係地提升，其於 1 太陽 (100 mW/cm^2) 時具有一為 0.4 V 之值，而於 12 太陽強度時則具有一高達 0.51 V 之值。回應性 (等於 J_{SC}/P_0 ，其中 J_{SC} 係短路電流密度) 會隨 $P_0=(0.05\pm0.02) \text{ A/W}$ 保持相當地固定。由於此等裝置參數的趨勢， η_P 會與 V_{oc} 一起在 1 太陽標準 AM1.5G 太陽能照明下增至 $(1.0\pm0.1)\%$ ，而在 12 太陽下達到 $(1.3\pm0.1)\%$ 。 FF 與 J_{SC}/P_0 二者在 P_0 從 1 至 12 太陽時皆固定的事實指明於該裝置中載子收集係有效的，且載子再組合不會隨強度而顯著地增加。

該裝置之作用層的外部量子效率 (η_{EQE}) 與吸收係數 (α) 係於圖 21 中顯示為波長的函數。SnPc 的低能量 Q 帶 (虛線) 呈現比 CuPc 的低能量 Q 帶 (實線) 顯然較強的吸收，而於 $\lambda=740 \text{ nm}$ 時達峰值為 $\alpha=3.5\times10^5 \text{ cm}^{-1}$ ，與 CuPc 於 $\lambda=620 \text{ nm}$ 所達之峰值為 $1.3\times10^5 \text{ cm}^{-1}$ 相對。同時，SnPc 的 α 擴展至 NIR 中，其會顯著地吸收直到 $\lambda = 1000 \text{ nm}$ 。吸收係數係由厚度 -50-Å 之 SnPc 膜來加以計算；該 SnPc 膜與該裝置中所使用的相同。增加該膜之厚度會導致光譜形狀的改變，其

中於 $\lambda=860$ nm的峰值相對於 $\lambda=740$ nm的峰值會有所提升(資料未顯示)，可能是由於分子聚合而形成SnPc二聚物所致。此即，若假設該等最薄SnPc層無法提供該表面均勻之覆蓋，則部分區域將包含具有高密度二聚物的SnPc叢集，而其他區域則將具有單層或無任何覆蓋而完全沒有二聚物。於此情況中，長波長聚合峰值強度亦將會降低。圖18之PV電池的 η_{EQE} (實心圓，圖21)會依循該等組成材料之吸收，其中由 C_{60} 在 $350<\lambda<550$ nm之間產生光電流貢獻，峰值於 $\eta_{EQE}=36\%$ ，而該SnPc層則會在從 $600<\lambda<1000$ nm有貢獻，峰值於21%。

運用傳送矩陣的光學模型(參見L. A. A. Pettersson等人、Journal of Applied Physics 86、487 (1999))表明該SnPc區域對內部量子效率具有~40%的貢獻。於 $\lambda=575$ 與620 nm具有 η_{EQE} 的額外小回應峰值，其與來自下方之CuPc層的貢獻相對應。因為該厚度-50-Å之SnPc層為不連續而產生此稍後的回應，並使該CuPc與 C_{60} 之間能局部直接接觸以形成有效的電荷分離區域，且進一步支持吾等對於該等最薄膜之非均勻層覆蓋的假設。(參見J. Xue等人、Applied Physics Letters 84、3013-3015 (2004))。

中央的Sn原子之位置與該分子平面距離1.13 Å，而使得SnPc結晶成三斜相位。(參見M. K. Friedel等人、Chemical Communications、400 (1970)；以及R. Kubiak等人、Journal of Alloys and Compounds 189、107 (1992))。經純化源極材料的粉末x射線繞射係顯示於圖22中，而該等峰

值係運用一般習知的分子結晶結構來加以指明。沉積於ITO上之厚度-1000-Å的SnPc膜係顯示於圖22中而於 $2\theta = (12.60 \pm 0.05)^\circ$ 具有一單一峰值，其與 $d_{(101)} = (7.03 \pm 0.02) \text{ \AA}$ 之晶格平面間隔相對應。此表示該SnPc膜係多晶體且分子較佳地係平置於該ITO表面上，而與過去研究相符。(參見K. Walzer等人、Surf. Sci. 471, 1 (2001)；以及L. B. Chen等人、Acta Phys. Sin. 45, 146 (1996))。

圖23顯示於石英上之一厚度-250-Å之SnPc膜的表面形態。該掃描電子顯微照片顯示一粗糙、波紋表面，其可代表一多晶體膜，而該原子力顯微照片(圖23，插圖)會產生47 Å均方根之粗糙度。

SnPc膜中的電洞遷移率係藉由使ITO/SnPc(1000 Å)/Au裝置之間隔電荷限制電流符合孩童法而加以測定(參見M. Pope與C. E. Swenberg、Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers、2nd ed. (Oxford University Press、New York、1999)；以及於2005年二月9日提交Journal of Applied Physics之B. P. Rand、J. Xue、S. Uchida、與S. R. Forrest、「Mixed donor-acceptor molecular heterojunctions for photovoltaic applications. I. Material properties」)，並假設有機的相對介電常數為3。與具有 $\mu_h = (7 \pm 1) \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 之CuPc相比，此分析產生 $\mu_h = (2 \pm 1) \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 之電洞遷移率(參見於2005年二月9日提交Journal of Applied Physics之B. P. Rand、J. Xue、S. Uchida、與S. R.

Forrest、「Mixed donor-acceptor molecular heterojunctions for photovoltaic applications. I. Material properties」)。

由於較大的分子間間隔，與CuPc相比該非平坦SnPc分子多晶體膜便可能具有較少的分子軌域重疊。確實，在由SnPc中的四個配位N原子所形成之平面間の間隔會於3.56 Å與2.87 Å間在一單元電池內發生交替(參見R. Kubiak等人、Journal of Alloys and Compounds 189、107 (1992))，而在CuPc的情況中其係3.34 Å(參見C. J. Brown、J. Chem. Soc. A、2488 (1968))。

決定該電洞遷移率係因該SnPc晶格中的二間隔較大，其可說明於此等材料間可發現之 μ_h 的明顯差異。SnPc之低遷移率會導致串聯電阻的提升，且因此在層厚度增加的同時於PV電池中產生一低的 FF 。此即，於1太陽強度時，就一厚度-50-Å之SnPc層而言 $FF=0.5$ (對照圖19)，而就一厚度-200-Å之SnPc施體層而言 FF 會降成0.31。在沉積SnPc之前於該ITO表面上沉積一厚度-100-Å之CuPc濕潤層可防止接續的C₆₀受體層透過該薄施體層中的不連續性直接接觸該ITO。

總而言之，此等實驗證明在運用SnPc作為一薄感應電子施體層的情況下，具有敏感度擴展至該NIR中之有機太陽能電池的可行性。電池外部量子效率在波長介於350< λ <1000 nm之間時係顯著的，並且在350< λ <875 nm的範圍中會保持在10%之上。藉由最佳化層厚度以保持良好的電荷傳輸，並藉由將該施體/受體介面置放於最高入射

光強度之區域中，便可在1太陽標準AM1.5G太陽能照明下獲得 $(1.0 \pm 0.1)\%$ 的功率轉換效率，並在強烈的照明下達到 $(1.3 \pm 0.1)\%$ 的功率轉換效率。此等結果突顯該SnPc/C₆₀接面能夠用於串列式有機太陽能電池中的能力(參見J. Xue、S. Uchida、B. P. Rand、與S. R. Forrest、Applied Physics Letters 85、5757-5759 (2004)；以及B. P. Rand、P. Peumans、與S. R. Forrest、Journal of Applied Physics 96、7519-7526 (2004))進而使有機光優打電池的回應性擴展至紅外線。

如同上述，本發明之有機光敏裝置可用以由入射電磁輻射產生電源(例如，光優打裝置)或可用以偵測入射電磁輻射(例如，一光偵測器或光導體電池)。

本發明之特殊範例係於本文中加以顯示及/或說明。然而，將可瞭解到，在不背離本發明之精神與範疇的情況下，本發明之修改與變化係由以上的原理所涵蓋，並係在隨附申請專利範圍條款之內。

【圖式簡單說明】

圖1係說明一施體-受體異質接面的能量位準圖。

圖2說明包括一施體-受體異質接面的有機光敏裝置。

圖3說明形成一平坦異質接面的施體-受體雙層。

圖4說明包括一介於施體層與受體層間之混合異質接面的混合式異質接面。

圖5說明一塊狀異質接面。

圖6說明包括一肖特基阻障異質接面的有機光敏裝置。

圖 7 說明串聯的串列式光敏電池。

圖 8 說明並聯的串列式光敏電池。

圖 9 說明經修改而包括一額外之薄光作用層的平坦異質界面。

圖 10A 說明該薄光作用層之一範例的斷面圖。

圖 10B 說明該薄光作用層之另一範例的斷面圖。

圖 11 說明包括作為一施體之薄光作用層的能量位準圖。

圖 12 說明包括作為一受體之薄光作用層的能量位準圖。

圖 13 說明包括作為一施體之薄光作用層的混合異質界面。

圖 14 說明包括作為一受體之薄光作用層的混合異質界面。

圖 15 說明包括複數個薄光作用層之平坦異質界面。

圖 16 說明包括圖 15 之平坦異質界面之複數個薄光作用層的能量位準圖。

圖 17 說明欲使該薄光作用層之吸收最大化之各層的位置。

圖 18 說明一包括該薄光作用層之示範性光敏電池，在黑暗中與在多種照明強度下，與電壓呈函數關係之電流密度。

圖 19 說明同圖 14 之裝置的照明強度與電池填充因數 (FF) 及開路電壓 (V_{oc}) 間的函數關係。

圖 20 說明與圖 14 之相同裝置的照明強度呈函數關係之功率轉換效率。

圖 21 說明與圖 14 之相同裝置的波長呈函數關係之外部量子效率及吸收係數。

圖 22 說明為粉末且於 ITO 上進行沉積，用於該薄光作用層之經純化 SnPc 源極材料的 x 射線繞射結果。

圖 23 說明於石英上之一厚度 250 Å 之 SnPc 膜的表面形態。

該等圖式不必按比例繪製。

【主要元件符號說明】

6	光子
8	激子
10	真空能量位準
100	有機光敏光電子裝置
110	基板
120	陽極
122	陽極平滑層
150	光作用區域
150'	光作用區域
152	施體
153	混合異質界面
154	受體
156	激子阻擋層
156'	激子阻擋層
170	陰極
190	元件

252	施體材料
253	塊狀異質接面
254	受體材料
300	有機光敏光電子裝置
320	透明接點
350	光作用區域
358	有機光導材料
370	肖特基接點
400	有機光敏光電子裝置
460	中間導電區域
461	再組合中心
500	有機光敏光電子裝置
950	光作用區域
980	薄感應層
980a	施體感應層
980b	施體感應層
980c	受體感應層
980d	受體感應層
1001	路徑
1002	島
1350	光作用區域
1450	光作用區域
1550	光作用區域

十、申請專利範圍：

P1-5

101年>月/日修正替換頁

1. 一種光敏裝置，其包含：

- 一第一電極與一第二電極；

置放於該第一電極與該第二電極之間的一串聯有機光作用層，於該串聯中的每一層係直接接觸該串聯中的一接續層，該串聯之有機光作用層係經配置以形成至少一施體-受體異質接面，該串聯包含：

- 一第一有機光作用層，其包含作為一施體的一第一主體材料；

- 一第二有機光作用層，其包含置放於該第一有機光作用層與一第三有機光作用層之間的一第二主體材料，該第三有機光作用層，其包含作為一受體的一第三主體材料；及

該第二有機光作用層包含該第二主體材料之複數個島，該第一有機光作用層會經中間的該等島直接接觸該第三有機光作用層，因而形成一第一施體-受體異質接面；

其中該第一主體材料、該第二主體材料、與該第三主體材料係相異，且

其中該第二有機光作用層相對於該第一有機光作用層作為一受體，因而與該第一有機光作用層形成一第二施體-受體異質接面，或相對於該第三光作用層作為一施體，因而與該第三有機光作用層形成一第三施體-受體異質接面，且從該第二有機光作用層之該第二主體材料內

的任意點至該層之一邊界的一距離不會比跨越該第二有機光作用層之區之一大部分的一激子擴散長度大。

2. 如請求項1之光敏裝置，其中該第二有機光作用層之一部分進一步包含具有複數個開口之一單一層，且該第一有機光作用層係透過該等開口直接接觸該第三有機光作用層，因而形成該第一施體-受體異質接面。
3. 如請求項1之光敏裝置，其中該第二主體材料係一小分子。
4. 如請求項3之光敏裝置，其中該第一主體材料與該第三主體材料係小分子。
5. 如請求項3之光敏裝置，其中該第二主體材料橫跨從600 nm至900 nm之一波長帶具有至少 $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ 的一吸收係數。
6. 如請求項1之光敏裝置，其中該第一有機光作用層、該第二有機光作用層、與該第三有機光作用層中之每一者具有一不同的吸收光譜。
7. 如請求項1之光敏裝置，其中該第二有機光作用層作為一施體，而該第一主體材料與該第二主體材料具有不同的吸收光譜。
8. 如請求項7之光敏裝置，其中該第二主體材料之一HOMO係不會高出該第一主體材料之一HOMO超過0.16 eV。
9. 請求項7之光敏裝置，其中該第二主體材料之一帶隙係小於該第一主體材料之一帶隙。
10. 請求項7之光敏裝置，其中該第二主體材料具有小於

$1 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 的一電洞遷移率，以及橫跨從 600 nm 至 900 nm 之一波長帶具有至少 $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ 的一吸收係數。

11. 請求項 7 之光敏裝置，其中該第二主體材料係選自苯二甲藍錫(II)(SnPc)與苯二甲藍鉛(PbPc)。
12. 請求項 11 之光敏裝置，其中該第三主體材料係 C_{60} 。
13. 如請求項 1 之光敏裝置，其中該第二有機光作用層作為一受體，而該第二主體材料與該第三主體材料具有不同的吸收光譜。
14. 請求項 13 之光敏裝置，其中該第二主體材料之一 LUMO 係不會低於該第三主體材料之一 LUMO 超過 0.16 eV。
15. 請求項 13 之光敏裝置，其中該第二主體材料之一帶隙係小於該第三主體材料之一帶隙。
16. 請求項 1 之光敏裝置，其中該第二有機光導層之一厚度係不大於 200 Å。
17. 請求項 16 之光敏裝置，其中該第二有機光導層之該厚度係不大於 100 Å。
18. 請求項 1 之光敏裝置，其中該第二主體材料橫跨 600 nm 至 900 nm 具有至少 $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ 的吸收係數，且其中該第二有機光作用層之至少一部分係位於與該裝置之一反射表面距離 $\lambda_1 \cdot d + \lambda_1/4$ 的一光學路徑長度處，其中：
 λ_1 係於從 600 nm 至 900 nm 之該波長帶中的一波長；
 d 係一整數 ≥ 0 ；以及
該反射表面會反射於 λ_1 之入射光的至少 50%。
19. 如請求項 18 之光敏裝置，其中該反射表面係由該第一電

極、該第二電極、與一反射器中之一者來提供。

20. 如請求項18之光敏裝置，置放於該第一電極與該第二電極之間的該串聯之有機光作用層於光作用電池之一堆疊中係一第一電池之部分，該裝置進一步包含光作用電池之該堆疊的一第二電池，該第二電池包含另一施體-受體異質界面，

其中該第一電池與該第二電池具有不同的吸收特性；

於 $\lambda_1 \pm 5\%$ 之波長範圍內該第一電池之一平均吸收係大於該第二電池之該平均吸收；以及

於 $\lambda_2 \pm 5\%$ 之波長範圍內該第二電池之一平均吸收係大於該第一電池之該平均吸收，其中 $\lambda_1 \geq \lambda_2 + 10\%$ 。

21. 如請求項1之光敏裝置，該串聯之有機光作用層進一步包含置放於該第一有機光作用層與該第三有機光作用層之間的一塊狀或混合施體-受體層，該塊狀或混合施體-受體層包括該第一有機光作用層之該第一主體材料與該第三有機光作用層之該第三主體材料。

22. 如請求項1之光敏裝置，該串聯之有機光作用層進一步包含置放於該第一有機光作用層與該第三有機光作用層之間包含一第四主體材料的一第四有機光作用層，

其中該第四主體材料係與該第一主體材料、該第二主體材料與該第三主體材料不同，且

其中該第四有機光作用層相對於該第一有機光作用層作為一受體或相對於該第三光作用層作為一施體，而從

該第四有機光作用層內的任意點至該層之一邊界的一距離不會比一激子擴散長度大。

23. 如請求項1之光敏裝置，其中從該第二有機光作用層之該第二主體材料內的任意點至該層之一邊界的該距離不會比跨越該第二有機光作用層之該區之一整體的一激子擴散長度大。

24. 如請求項1之光敏裝置，其中該第一有機光作用層包含表面不規則性，且由於該表面不規則性及形成該第一施體-受體異質接面所造成之該第二有機光作用層之一不規則覆蓋，該第一有機光作用層與該第三有機光作用層直接接觸。

十一、圖式：

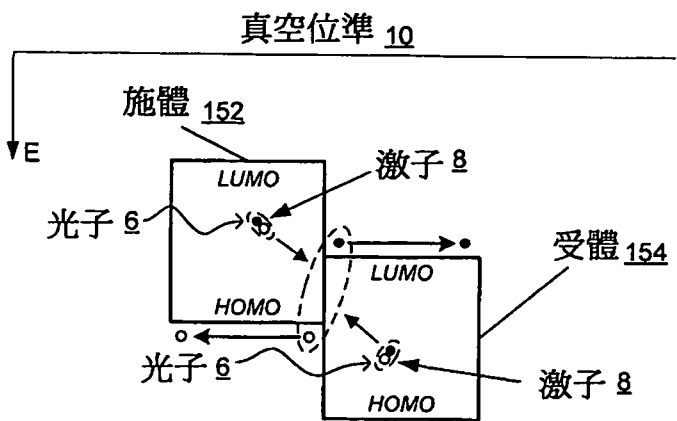


圖 1

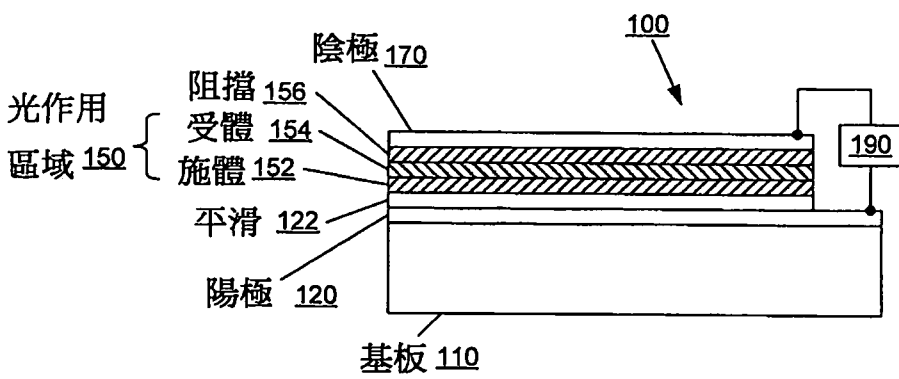


圖 2 相關技術

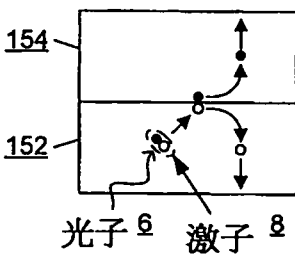


圖 3

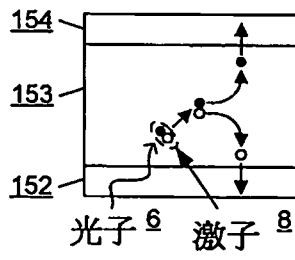


圖 4

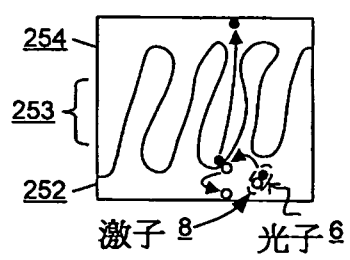


圖 5

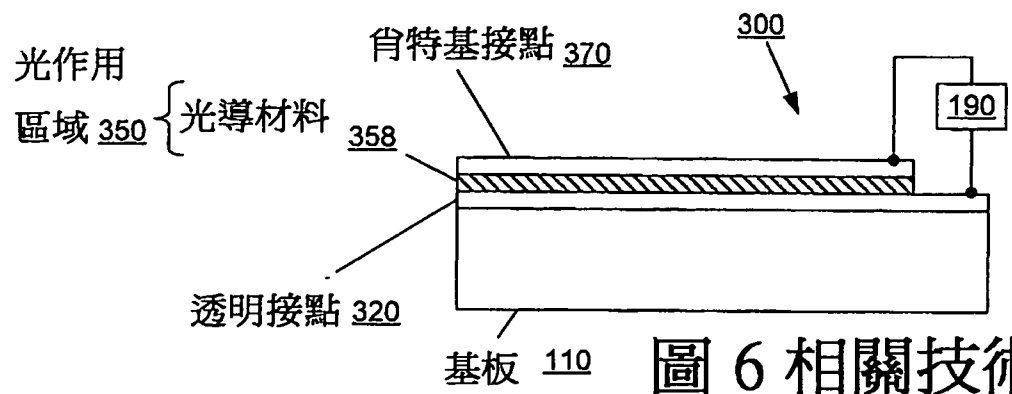


圖 6 相關技術

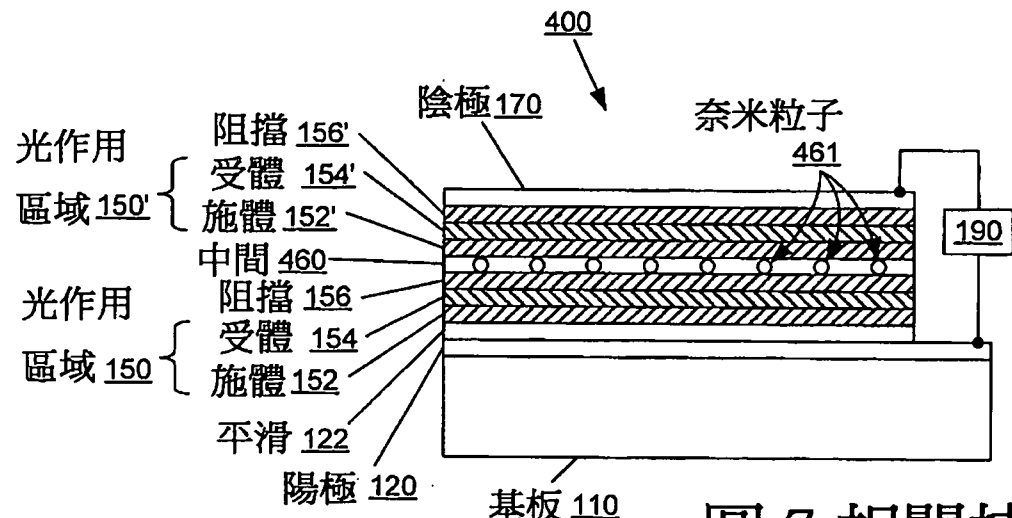


圖 7 相關技術

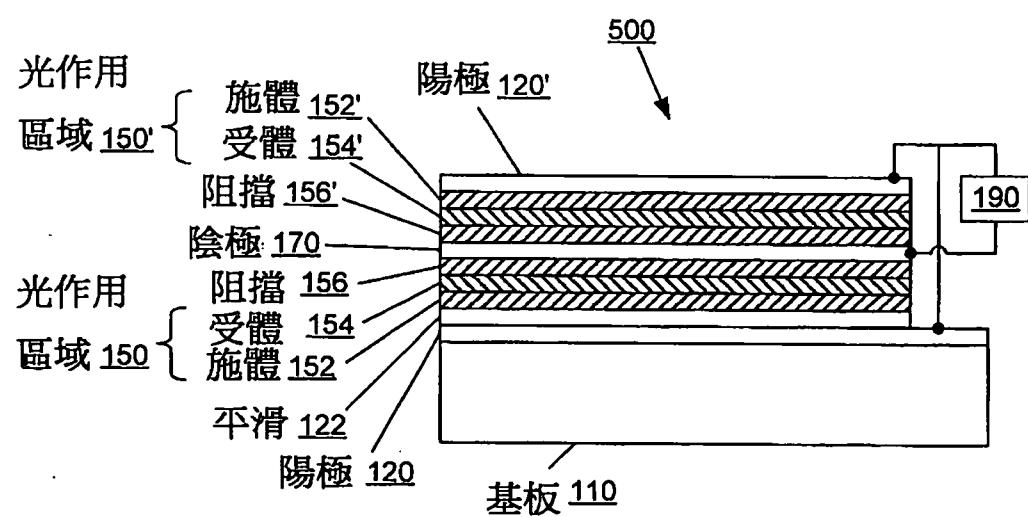


圖 8 相關技術

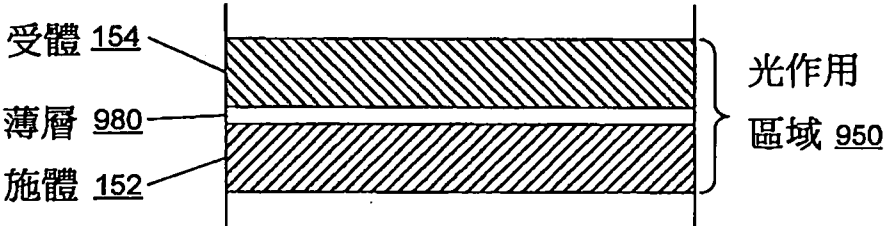


圖 9

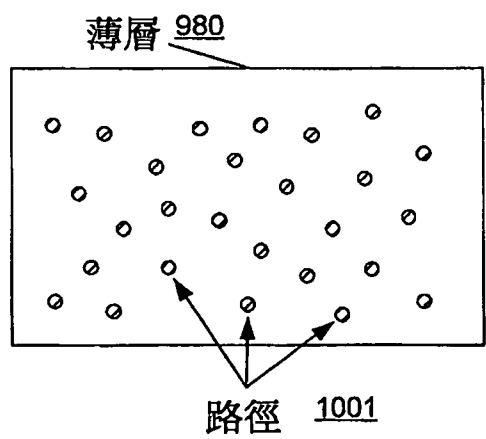


圖 10A

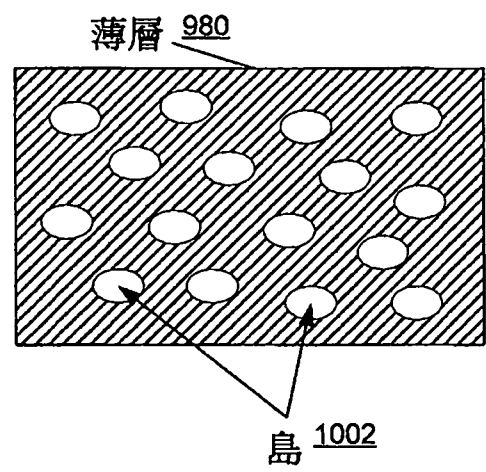


圖 10B

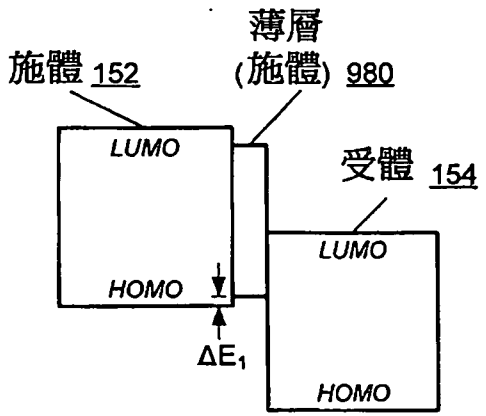


圖 11

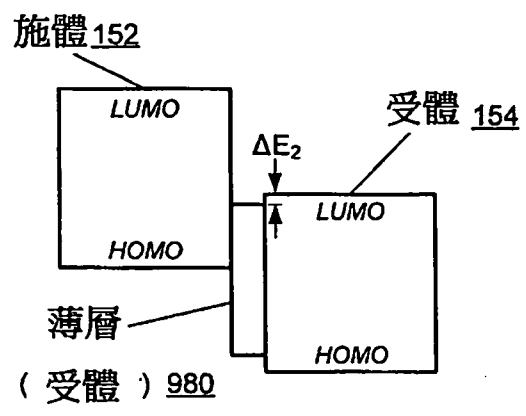


圖 12

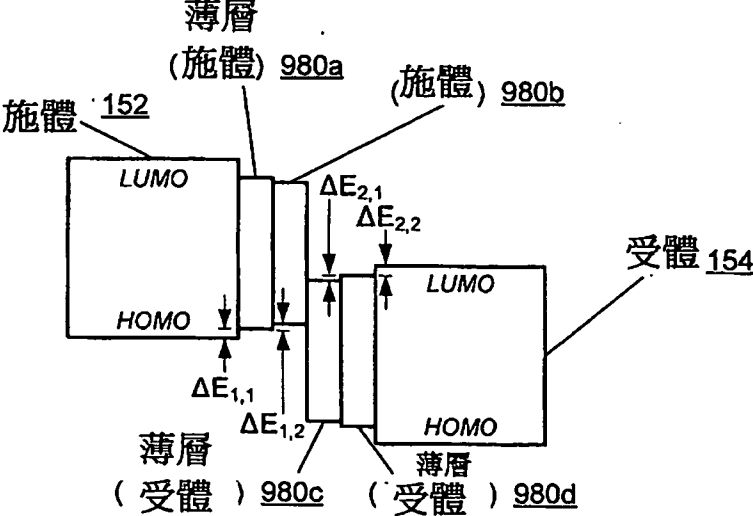
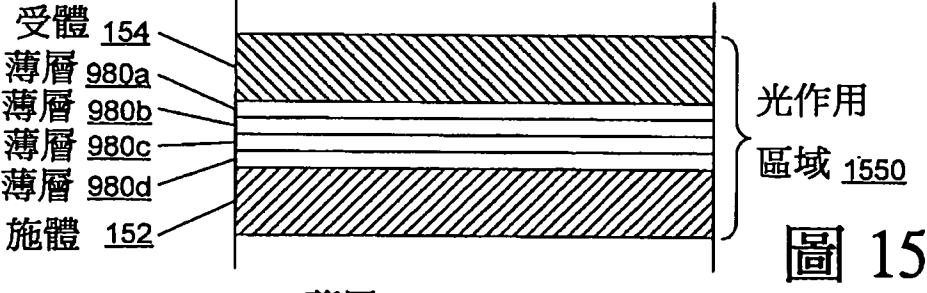
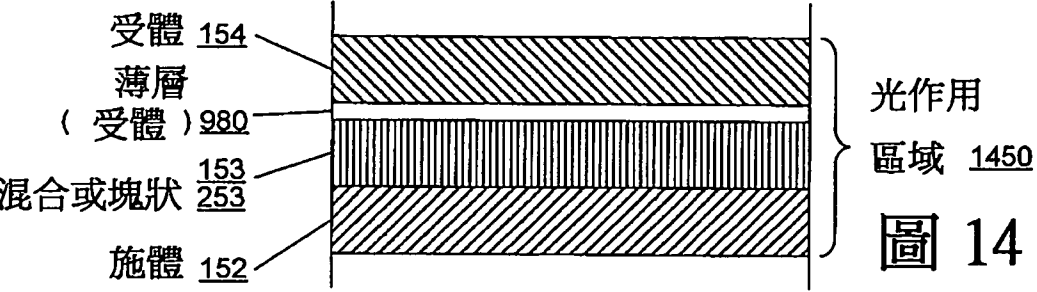
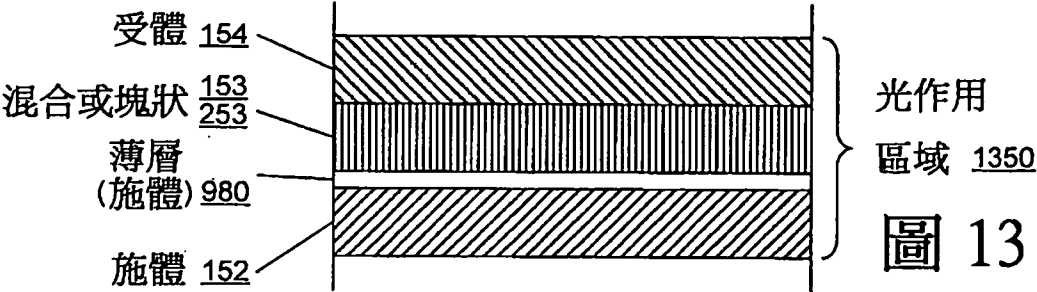


圖 16

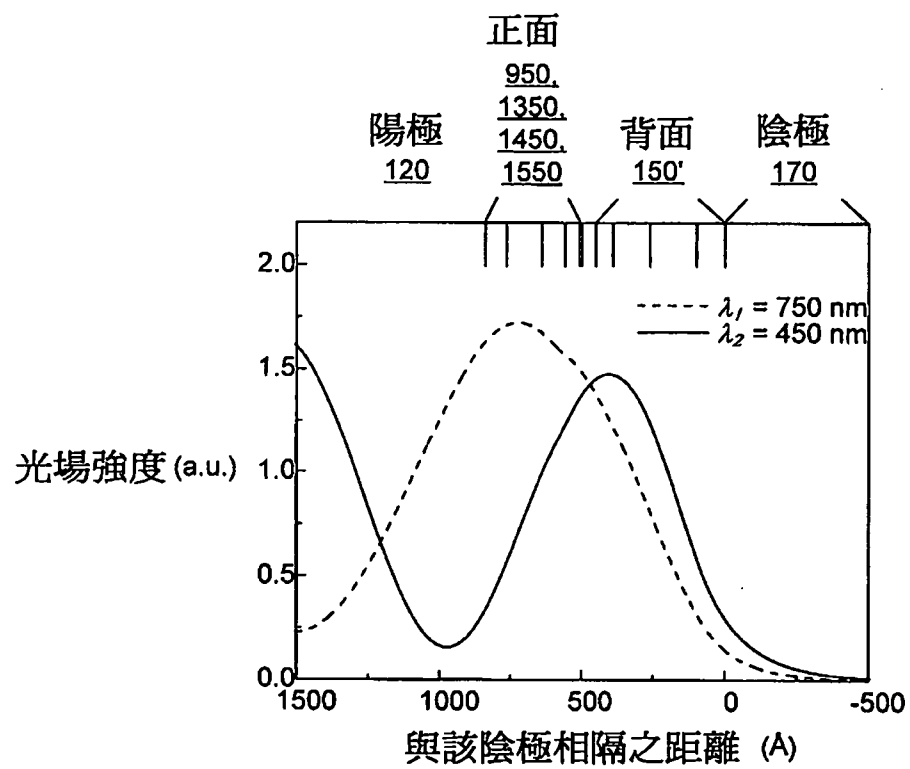


圖 17

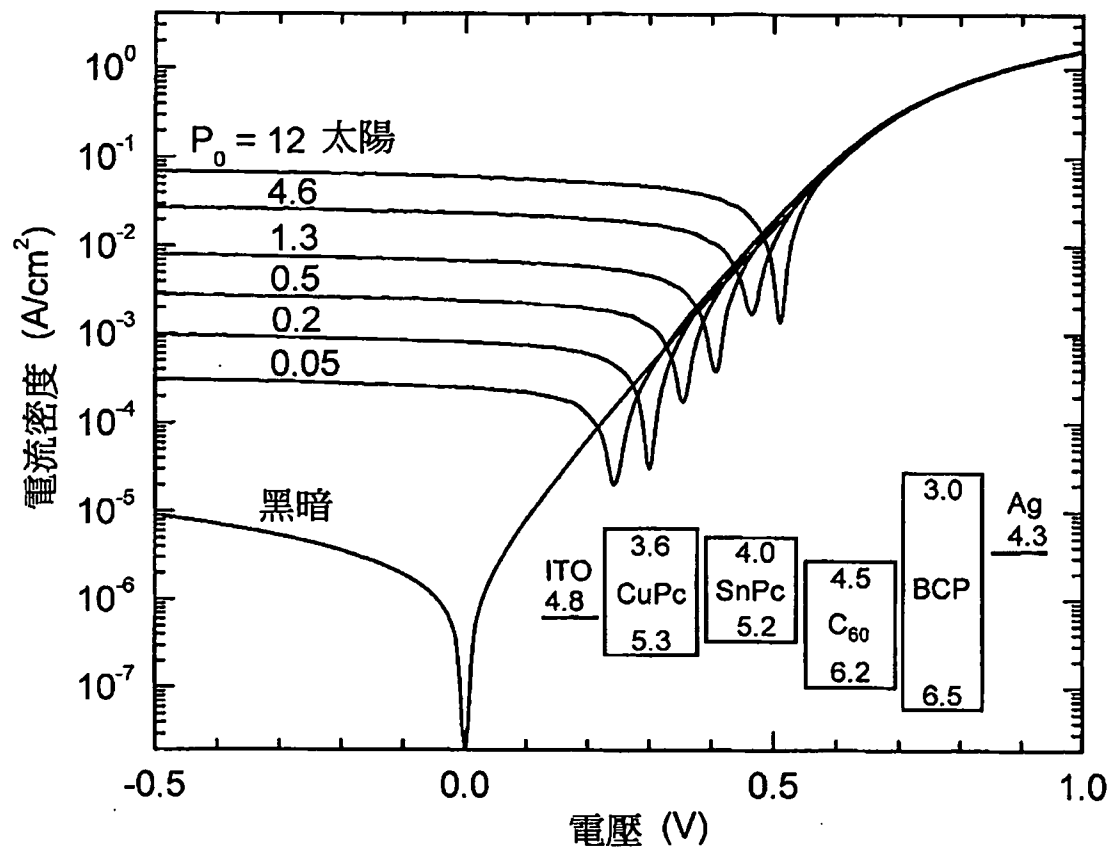


圖 18

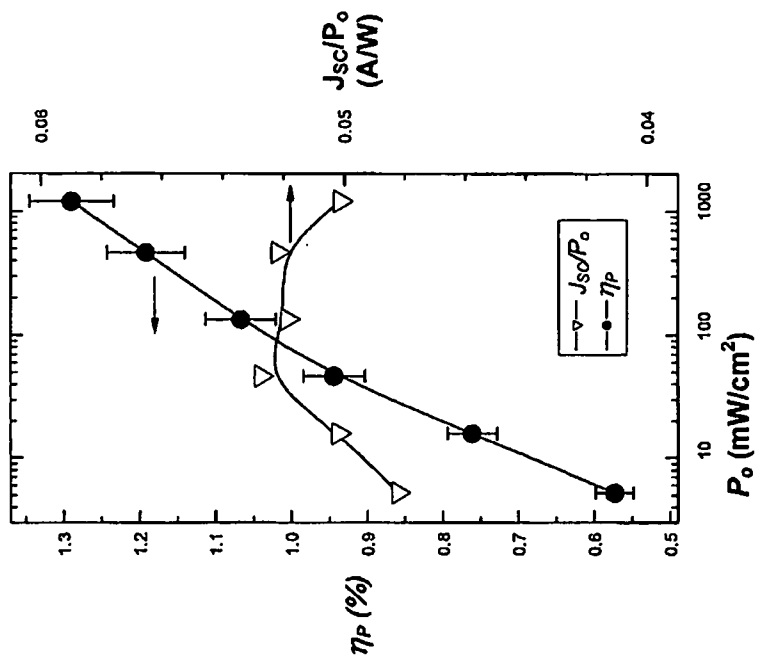


圖 20

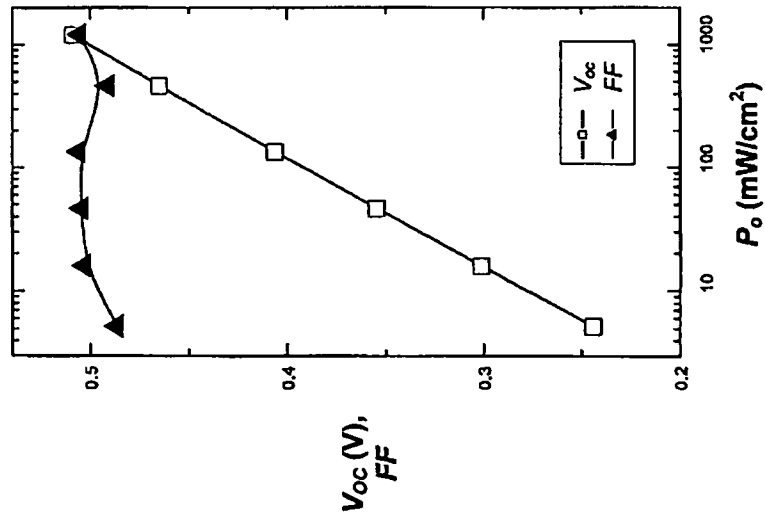


圖 19

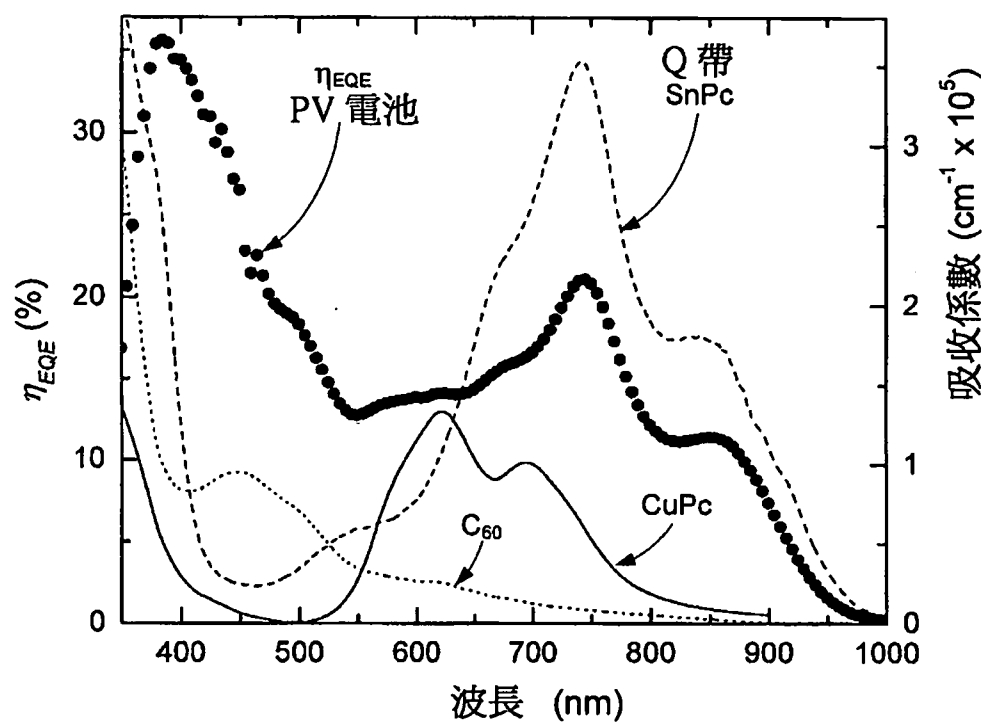


圖 21

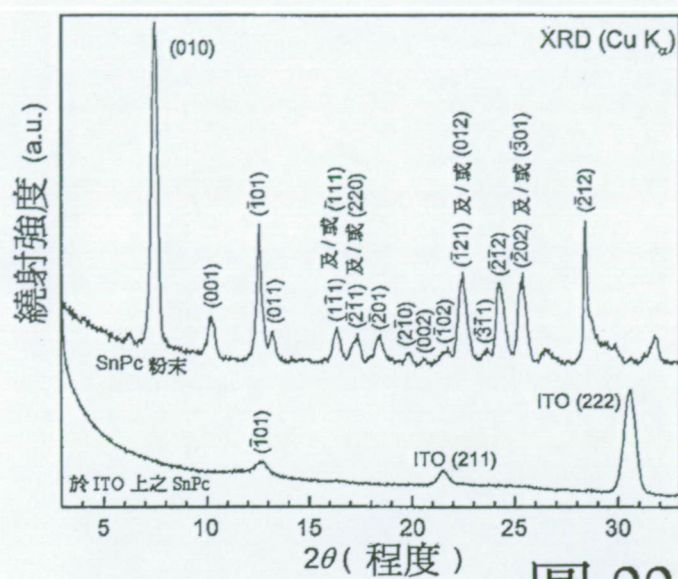


圖 22

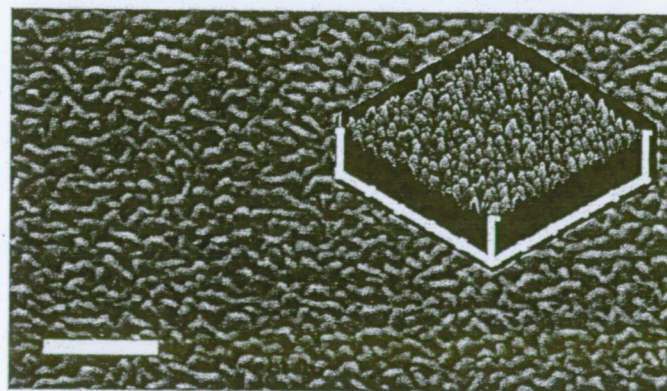


圖 23